

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **01-185301**

(43)Date of publication of application : **24.07.1989**

(51)Int.Cl.

C08B 37/08

C08L 5/08

(21)Application number : **63-008176**

(71)Applicant : **KURITA WATER IND LTD**

(22)Date of filing : **18.01.1988**

(72)Inventor : **HASHIMOTO MASANORI
ADACHI TSUNEYASU
ENOMOTO MIKIJI**

(54) **MANUFACTURE OF LOW-MOLECULAR CHITOSAN**

(57)Abstract:

PURPOSE: To make it possible to produce a chitosan which has a lower molecular weight than prior one, is white and has high quality, by dissolving chitosan in an acid, adding an alkali to it to suspend the chitosan, and then adding H₂O₂ to the suspension.

CONSTITUTION: Chitosan obtained from crusts of crabs, lobsters, or the like is dissolved in an aqueous acid solution [e.g., an aqueous solution of acetic acid, hydrochloric acid, etc. (one having an acid concentration of 0.5W10wt.% is preferred)]. (The concentration of the chitosan is preferably in the range of 0.5W10wt.%). An alkali (e.g., NaOH) is added to the solution to suspend the chitosan. H₂O₂ is added to the resulting chitosan suspension, thereby reducing the molecular weight of the chitosan. It is preferred that the amount of H₂O₂ to be added is about 0.1W0.3g for 1g of the chitosan. In order to obtain a low-molecular chitosan in the form of a white powder, preferably the pH is in the range of 7W12 and a temperature is in the range of 40W90°C. A chitosan which has an extremely low molecular weight, that is, an inherent viscosity η_{of} of about 0.20W2.0dl/g can be produced. Compared with the case wherein raw chitosan is directly treated with H₂O₂ to reduce the molecular weight, a low-molecular chitosan which has a fairly low molecular weight, is white, and has good quality can be obtained with high efficiency.

⑫ 公開特許公報(A)

平1-185301

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)7月24日

C 08 B 37/08
C 08 L 5/08

L A X

A-6779-4C
6845-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 低分子キトサンの製造方法

⑰ 特 願 昭63-8176

⑱ 出 願 昭63(1988)1月18日

⑲ 発 明 者 橋 本 正 憲 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田工業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 安 達 恒 康 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田工業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 榎 本 幹 司 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田工業株式会社内
 ⑳ 出 願 人 栗田工業株式会社 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 柳 原 成

明 細 書

1. 発明の名称

低分子キトサンの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) キトサンを酸に溶解し、次いでアルカリを添加してキトサンを懸濁させた後、過酸化水素を添加することを特徴とする低分子キトサンの製造方法。

(2) キトサンは固有粘度が5dl/g以下となるように、予め低分子化されたものである請求項1記載の低分子キトサンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は低分子キトサンの製造方法、特に過酸化水素によりキトサンを低分子化する方法に関するものである。

〔従来の技術〕

キトサンはカチオン性高分子物質として凝集剤等に使用されている。この場合、用途に応じて任意の分子量のキトサンが要求されるため、天然か

ら得られるキトサンを低分子化して低分子キトサンを製造している。従来、キトサンを低分子化する方法として、次の方法が知られている。

① pH 6~12で過酸化水素を0.007~0.35重量%の濃度となるように添加する方法(特公昭56-33401号)。

② アルカリ処理による脱アセチル化と並行して、グリコシド結合の切断をはかる方法。

③ キチンを希酸で処理してグリコシド結合を切断後、脱アセチル化する方法。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、このような従来の方法には次のような問題点があった。まず①の方法では過酸化水素の添加量を多くしても、無着色の低分子キトサンとしては分子量が16,000位のものまでしか得られず、微黄色ないしは黄色のものとしても12,000のキトサンまでしか得られない。また②、③の方法でも、任意の分子量のキトサンを得ることが極めて困難であって、得られるキトサンの1重量%酢酸溶液で粘度50cP以下のキトサンを得る

ことは困難である。

本発明の目的は、上記問題点を解決するため、従来のものよりもさらに分子量が低い低分子量キトサンを製造することが可能な方法を提案することである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、キトサンを酸に溶解し、次いでアルカリを添加してキトサンを懸濁させた後、過酸化水素を添加することの特徴とする低分子量キトサンの製造方法である。

本発明において製造する低分子量キトサンの分子量の範囲は、固有粘度 $[\eta]$ で表わすと、約0.20～2.0dl/gのものである。この固有粘度のキトサンは、そのまま蒸留水に懸濁させても溶解する程には低い分子量ではなく、また前記特公昭56-33401号の方法で得られるものほど分子量は高くない。また、アミノ基の含有率をコロイド当量値(pH4で測定)で表わすと、4.0meq/gキトサン以上、通常5.0meq/gキトサン以上であり、極めて高いアミノ基含有率の低分子量キトサンである。

- 3 -

化を行う場合、その分子量およびアミノ基の含有率を制御することが困難である。そこで、キトサンを一度酸を用いて溶液とし、次いでこれにアルカリを添加することによって懸濁させると、微細で均一な粒径のキトサンが得られるため、これに過酸化水素を添加して低分子化を行うと、反応が十分行われ、分子量およびアミノ基の含有率の制御が容易になる。

この場合、カニ、エビ等の甲羅から得られたキトサンは分子量が高いため、0.5～1重量%程度の濃度にしかすることができず、このため溶解に1～3時間程度の時間を要するとともに、攪拌エネルギーも多大となり、さらにキトサンを低分子化するのに大きな反応容器を必要とする。そこでキトサンを予め固有粘度 $[\eta]$ が5dl/g以下となるように低分子化することにより、2～10重量%程度の濃度に5～10分間程度の時間で溶解することができ、しかるのちアルカリで懸濁させ、過酸化水素を添加して低分子化すると、効率よく低分子量キトサンを得ることができるので好ましい。

- 5 -

本発明において、キトサンの固有粘度 $[\eta]$ は、

キトサンをこれと同量の酢酸を用いて水に溶解し、この溶液と同量の0.4N酢酸+0.2N酢酸ナトリウムとを混合して測定に用いる溶液を調製し、希釈には0.2N酢酸+0.1N酢酸ナトリウムを用いて、30℃でウペローデ粘度計を用いて測定した値である。

原料キトサンは、カニ、エビ等の節足動物の甲羅、殻等を脱タンパク質、脱カルシウムして得られるキチンを全部または一部脱アセチル化したもので、任意の純度、分子量のものが使用できるが、できるだけ低分子量のものがよく、このため高分子量のキトサンは予め固有粘度 $[\eta]$ が5dl/g以下となるように低分子化しておくのが好ましい。

カニ、エビ等の甲羅を脱タンパク質、脱カルシウムすることによってキチンが得られ、このキチンを脱アセチル化するとキトサンが得られるが、このようにして得られるキトサンの分子量、脱アセチル化度は原料および処理方法によってまちまちである。また、粉末は大きくて粉碎しにくいいため、粗粒子状、微粉末状、繊維状であり、低分子

- 4 -

キトサンを予め低分子化する方法としては、前記した公知方法を採用することができる。特に効率面から過酸化水素を用いて予備処理する方法が好ましい。なお、予備処理としての低分子化は固有粘度が5dl/g以下、好ましくは1～3dl/g程度とする。

キトサンを溶解するのに用いる酸としては酢酸、塩酸など、キトサンを溶解できる酸であれば任意のものが使用でき、水溶液として使用されるが、過酸化水素により分解されないものが好ましい。キトサンを溶解する酸溶液の酸の濃度は0.05～20重量%、好ましくは0.5～10重量%、これに溶解するキトサンの濃度は0.05～20重量%。好ましくは0.5～10重量%程度である。

キトサンを溶解した酸溶液は、アルカリ添加に先立って濾過等により不溶解分を除去するのが好ましい。不溶解分除去の方法は特に制限はないが、溶液の粘度が高いため、ステンレス鋼製金網等により濾過を行う方法が適している。

不溶解分を除去したキトサンの酸溶液は、アル

カリを添加してキトサンを懸濁させ、懸濁液とする。キトサンを懸濁させるのに用いるアルカリも特に限定されず、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が使用できる。

こうして生成するキトサン懸濁液に過酸化水素を添加してキトサンの低分子化を行う。低分子化する時の条件は特に限定されないが、白色粉末の低分子キトサンを得るには pH7~12、温度40~90℃の範囲が望ましい。

過酸化水素の添加量はキトサン 1 g に対して 0.05~1 g、好ましくは 0.1~0.3 g 程度であり、これを一度に添加すると、発泡やキトサンの変質等の問題があるため、連続的または間欠的に分割して添加するのが望ましい。このときの過酸化水素の添加速度は 0.01~1 g/ℓ・分、好ましくは 0.05~0.5 g/ℓ・分とし、少なくとも 4 g/ℓ 添加するのが望ましい。低分子化の反応は攪拌しながら 0.5~5 時間、好ましくは 1~3 時間行うことにより低分子キトサンが得られる。

こうして得られる低分子キトサンは、固有粘度

[η] が約 0.20~2.0 dl/g の極めて分子量の低いものであり、カニ、エビ等の甲羅から得られたキトサンにそのまま多量の過酸化水素を添加しても得られないものである。そして過酸化水素の添加量が多少多くなっても、白色~淡黄色で良質の低分子キトサンが得られる。

〔発明の効果〕

本発明によれば、キトサンを酸に溶解し、次いでアルカリを添加してキトサンを懸濁させた後、過酸化水素を添加して低分子化するようにしたので、原料キトサンをそのまま過酸化水素で低分子化する場合に比べ、はるかに低分子量であって、白色で良質の低分子キトサンを効率よく製造することができる。

また、予め固有粘度が 5 dl/g 以下にまで予備的に低分子化したキトサンを用いると、酸溶解時間が短時間で済み、溶解濃度も増加するうえ、攪拌エネルギーも少なくてすむ。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例について説明する。なお、

- 7 -

%は重量%である。

実施例 1~3、比較例 1~3

原料キトサンの粒子径の分布を篩を用いて測定した。9メッシュ通過~200メッシュ残留の範囲にあり、平均粒子径は16~24メッシュの間にあった。このキトサンの物性値を次に示す。

蒸発残分*1/製品=90.4%

灰分*2/蒸発残分=2.1%

固有粘度*3=13.8(dl/gキトサン*4)

コロイド当量値(CE, pH4)=5.1meq/gキトサン*4

*1 105℃

*2 600℃

*3 30℃、0.2N酢酸+0.1N酢酸ナトリウム

*4 キトサン=蒸発残分-灰分とした。

原料キトサン50gを、純水5.0ℓと濃塩酸50mlを用いて溶解し(10時間)、これを攪拌機を用いて十分に攪拌しながら、NaOH溶液を用いてpH11に調整してキトサンを懸濁させ、全量を6.0ℓにした。

これを、次の条件でH₂O₂水を添加し、攪拌機を用いて十分に攪拌しながらキトサンの低分子化を

- 8 -

行なった。

反応温度 70℃

pH 11.0

反応時間 2時間

H₂O₂ 0.7~7.0g/ℓ(35% H₂O₂水溶液を添加)
添加方法は、1.5ml/6ℓ・分(=0.088g H₂O₂/ℓ・分)の速度でローラーポンプを用いて添加した。

比較例として、濃塩酸を添加することによるキトサンの溶解およびNaOH溶液を添加することによるキトサンの沈殿という操作を行わずに、同じ条件で低分子化反応を行なった。

低分子化反応終了後のキトサンは、室温に冷却後NaBH₄を添加して還元処理した後、ポリプロピレン製濾布を用いて濾過した。次いで純水を用いて洗浄濾過する操作を繰り返し、溶解している極低分子キトサン、塩類、過剰のNaOHを除去した後、凍結乾燥して低分子キトサン試料を得た。

得られた試料について、物性と色調を調べた結果を表1に示す。

表 1

	H ₂ O ₂ 添加量 (g/l)	収率 (%)	[η] (dl/gキトサン)	CE (pH 4) (meq/gキトサン)	色 調
実施例1	0.7	45	0.34	5.0	白 色
実施例2	3.5	36	0.29	5.0	"
実施例3	7.0	12	0.23	4.8	淡黄色
比較例1	0.7	83	4.4	5.0	黄褐色
比較例2	3.5	56	1.8	4.8	茶褐色
比較例3	7.0	19	0.81	4.4	"

以上の結果実施例 1～3 では、[η] が大きく低下し、CE の低下は比較例ほど激しくない。また、得られた粉末は白色～淡黄色である。これに対して比較例 1～3 では、H₂O₂ を添加しても [η] があまり低下せず、CE が低下する。また得られた粉末は黄褐色～茶褐色である。

以上の結果から、キトサンを酸、アルカリ処理することにより、従来例では得られなかったような低分子キトサンが得られることがわかる。

実施例 4

実施例 1 の原料キトサン 400g を純水 6 l に懸濁

し、70℃、pH 11 に調整後 30g の H₂O₂ 水を加え、攪拌しながらさらに 1.5ml/6l・分の速度で H₂O₂ 水を供給した。全部で 56g の H₂O₂ の供給が終了してから、30分間そのままの状態(70℃、pH 11、攪拌)に保った。

30分後に金網上に反応懸濁液を移し、十分に洗浄後、減圧乾燥してキトサン粉末を得た。このものの固有粘度は 5dl/g、コロイド当量は 5.0meq/g であった。

次にこの予備低分子化キトサン 310g に 310ml の濃塩酸と純水 5 l を添加して溶解した。溶解時間は 10分間で、濃度は 5.8% であった。

溶解液を濾過して不溶解分を除去後、攪拌しながら水酸化ナトリウムで pH 11 に調整してキトサンを懸濁させ、全量を 6 l とし、これを実施例 1 と同様にして H₂O₂ 水を 49g 添加したものについて粉末化したところ、固有粘度が 0.27dl/g、コロイド当量が 4.8meq/g、収率 24% であることがわかった。

代理人 弁理士 柳 原 成